

## ⑪ 特許公報 (B2)

平4-8394

⑫ Int.Cl.<sup>9</sup>  
C 04 B 33/24識別記号  
7351-4G

⑬ ⑭ 公告 平成4年(1992)2月14日

発明の数 2 (全7頁)

⑤ 発明の名称	耐凍害性を有する陶磁器素地及びその製造方法		
⑥	② 特願 昭61-124316	④ 公開 昭62-283857	
	② 出願 昭61(1986)5月29日	③ 昭62(1987)12月9日	
⑦ 発明者	村 口 幸 人	愛知県常滑市鯉江本町3丁目6番地	株式会社イナツクス内
⑧ 発明者	平 野 靖 久	愛知県常滑市鯉江本町3丁目6番地	株式会社イナツクス内
⑨ 出願人	株式会社イナツクス	愛知県常滑市鯉江本町5丁目1番地	
⑩ 代理人	弁理士 重野 剛		
審査官	中 川 俊 一		

1

2

## ⑪ 特許請求の範囲

1 JIS吸水率が3~6%であり、1050~10500Åの細孔の割合が総細孔量の60%以下である細孔径分布を有することを特徴とする耐凍害性を有する陶磁器素地。

2 総細孔量に対する吸水率の割合で示す飽和度が50%以下であることを特徴とする特許請求の範囲第1項に記載の陶磁器素地。

3 蠍石、陶石、長石及び粘土の1種以上を主体とする陶磁器原料に、石灰石を3~15重量%配合した坯土を、成形、焼成することにより、JIS吸水率が3~6%であり、1050~10500Åの細孔の割合が総細孔量の60%以下である細孔分布を有する陶磁器素地を製造することを特徴とする耐凍害性を有する陶磁器素地の製造方法。

## 発明の詳細な説明

## 【産業上の利用分野】

本発明は耐凍害性を有する陶磁器素地及びその製造方法に係り、特に、施工性、接着性に優れると共に、耐凍害性にも著しく優れた陶磁器素地及びそれを製造する方法に関する。

## 【従来の技術】

磁器素地を除く、A器質あるいは陶器質タイル素地では、吸水性が大きいので寒冷地における凍害が発生する可能性がある。

従来、陶磁器素地に耐凍害性を持たせる方法としては

- ① 磁器質タイル素地にしてJIS吸水率(以下、本明細書において「吸水率」は「JIS法による吸水率」を指す。)を1%以下にする。
  - ② 陶器質タイルに水溶性シリコーン等の撥水剤を含浸させて吸水率を低下させる。
- という方法が採用されている。

## 【発明が解決しようとする問題点】

しかししながら、素地やタイルの吸水率を低下させる上記従来法では、凍害は防止されるものの、タイル施工する際の施工性、接着性が悪いという欠点がある。即ち、一般に、タイル施工の際の施工性や接着性、作業性の面からは、素地の吸水率は約4%程度であることが必要とされるため、吸水率を低下させる従来法では施工性の悪化を回避することができないのである。

## 【問題点を解決するための手段】

本発明は上記従来の問題点を解決するものであ

20 つて、

JIS吸水率が3~6%であり、1050~10500Åの細孔の割合が総細孔量の60%以下である細孔径分布を有することを特徴とする耐凍害性を有する陶磁器素地、

25 及び

燧石、陶石、長石及び粘土の1種以上を主体とする陶磁器原料に、石灰石を3~15重量%配合した坯土を、成形、焼成することにより、JIS吸水率が3~6%であり、1050~10500Åの細孔の割合が総細孔量の60%以下である細孔分布を有する陶磁器素地を製造することを特徴とする耐凍害性を有する陶磁器素地の製造方法、を要旨とするものである。

即ち、本発明者らは、陶磁器素地の耐凍害性を改善するために、次のような検討を行なつた。

一般に、凍害の機構は、

- ① 陶磁器素地多孔体中に吸収された水が氷に相変化するときの体積膨張による静水圧力を原因とするもの、
  - ② 氷の結晶成長の際発生する応力を原因とするもの、
- の大きく2つに分類される。本発明者らは、特に①の機構について検討を重ね、次のような知見を得た。

即ち、吸水された水が氷に相変化するときは、約9%の体積膨張をするが、このとき、素地の細孔内部にこの体積膨張を緩和するだけの空気の入った空間があれば、この圧力は緩和される。このような空間がなければ、氷の周囲に存在する水はその位置より移動されなければならないため、この水の移動は細孔周壁に圧力を及ぼす。また細孔内の水は細孔径が小さくなる程氷点降下度が増大することが知られており、大きな空隙の水が氷に相変化したとき、その周囲にあるより小さな空隙の水はまだ氷に変化しないで未凍結閉塞水として水圧を発生させることになる。しかして、これらの水圧が、細孔周壁に及ぼす圧力が素地の引張強度を超えた場合に、凍害損傷が発生することとなる。

前述の如く、タイルの施工性、接着性を良くするためには、素地の吸水率は約4%程度が良いとされているが、このような吸水率では、上記機構により凍害損傷が発生する可能性は非常に高い。

本発明者らは、陶磁器素地の吸水性を良好な範囲に保ち、かつ凍害を防止するためには、素地自体を耐凍害構造とする必要があること、そして、素地を耐凍害構造とするためには、素地の吸水率に対する細孔径分布が極めて重要な因子となることを見出し、本発明を完成させた。

以下に本発明につき詳細に説明する。

まず、本発明の陶磁器素地の吸水率、細孔径分布の限定理由について説明する。

第1図a, bは2種類の素地A, Bの細孔径分布と吸水率との関係を示すグラフである。細孔径分布は水銀圧入法で測定し、1050Å以下、1050~10500Å、10500Å以上の3つの細孔径フラクションで示してある。第1図A, Bのグラフから明らかなように、素地Aは、吸水率2~10%で10500Å以上の細孔が最も多いもので、素地Bは1050~10500Åの細孔が最も多いものである。

この2種類の素地A, Bを用いて、その耐凍害性を検討するために、24時間、水中に浸漬した試験体を-20°Cに80分間置き、次に+30°Cの温水を30分間散水することを1サイクルとして、凍結融解を繰返すことにより凍結融解試験を行なつた。結果を第2図に示す。第2図において、縦軸にクラックあるいはクレーターダメージ(素地からの剥離)を生じたサイクル数を示し、横軸にその試験体の吸水率を示す。

第2図に示す結果から明らかなように、吸水率3~8%の領域では、素地Bの方が少ないサイクル数で凍害が発生している。つまり、素地Bの方が耐凍害性が弱く、細孔分布的には素地Aの方が耐凍害性が強い構造を示しているということが分かる。更に、吸水率が8%以上では、素地A, B共に100サイクル以下で凍害が発生し、耐凍害性が著しく低いことが分かる。

この結果は、前述の凍害発生機構の考察を勘案すれば、1050~10500Åの細孔割合が少ない方が、凍害発生を生じさせるような水圧が発生し難いことを示すものと考えることができる。従つて、本発明においては、1050~10500Åの細孔割合を60%以下とする。

次に、素地を24時間水中に浸漬した場合においても水の入らない細孔割合を検討するために、吸水率と飽和度との関係を調べ、第3図のような結果を得た。飽和度は水銀圧入法で測定されるT.P.V.(総細孔量cm<sup>3</sup>/g)に対する吸水率の割合で示したものである。第3図より素地Aの法が素地Bより飽和度が50%以下と小さい、即ち、素地Aの法が発生する水圧を緩和する細孔を多く含んでいることが確認された。

ところで、陶磁器素地は一般に結晶とマトリツ

クス（ガラス質）から成立つてゐる。石英とガラスの熱膨張率を比較すると、石英>ガラスであるので、焼成後の冷却過程では、石英周辺のマトリックス部には圧縮応力が、石英粒子には引張応力が作用することになる。第4図には素地A、Bの石英の(101)面の格子面間隔をシリコンを内部標準として測定した結果を示すが、素地Aでは吸水率3~7%の範囲で最も大きくなつてゐる。これは、素地Aにおいては、このような範囲で素地やマトリックスに最も大きなプレストレスが作用していると考えることができる。即ち、この範囲において、素地Aは発生する水圧に抵抗する力が大きいということである。

以上の実験結果より、1050~10500Åの細孔の割合が総細孔量の60%以下である細孔径分布を有する素地は、吸水率3~6%で、プレストレスが最も大きくなり、耐凍害性が著しく優れることができ明らかとなつた。

また、本発明の陶磁器素地においては、総細孔量に対する吸水率の割合で示す飽和度が50%以下であることが好ましい。

次に、このような本発明の陶磁器素地を製造するに好適な本発明の製造方法について説明する。

本発明の陶磁器素地の製造方法は、蠟石、陶石、長石及び粘土の1種以上を主体とする陶磁器原料に、石灰石を3~15重量%配合した坯土を、成形、焼成するものである。

一般にタイル素地については次の第1表のような分類がなされる。

第 1 表

素地の種類	吸水率	主原料	主な使用場所
陶器質	10%以上	蠟石 粘土 石灰石	内装タイル
炻器質	1%以上 10%未満	陶石 長石 粘土	外装タイル 床タイル
磁器質	1%以下	陶石 長石 粘土	外装タイル 床タイル

しかして、従来、石灰石は次のような目的のも

とに各種素地に利用されている。

① 内装陶器質タイル素地で約10%配合し、ゲーレナイト、ワラストナイト、アノーサイトの鉱物が反応晶出する際の素地の一時膨張を利用して寸法精度を向上させる。また、結晶を晶出させ水和膨張を小さくし、耐貫入性の向上、素地の白色度の増加を図る。

② 磁器質タイル素地で約3%以下添加し、焼成温度の低下、磁器化の促進を図る。

本発明の方法は、石灰石を3~15重量%配合することにより、吸水率が3~6%で、1050~10500Åの細孔の割合が総細孔量の60%以下である細孔径分布を有する陶磁器素地を製造するものであるが、このような本発明の方法の検討にあたつて、次のような実験を試みた。

即ち、磁器質素地I（陶石-長石-粘土系）、含石灰質素地II（蠟石-粘土-石灰石（12重量%））、同III（蠟石-陶石-長石-石灰石（8重量%））、含苦土質素地IV（タルク-長石-ペントナイト系）について、その吸水率と細孔径分布を調べ、第5図a~c（aは細孔径1050Å以下の割合、bは同1050~10500Åの割合、cは同10500Å以上の割合を示す。）の結果を得た。その結果、含石灰石素地は、吸水率2~10%の範囲で効果的に1050~10500Åの細孔割合を減少させることができた。

ところで、含アルカリ土類（例MgO、CaO）素地は、周知の通り、溶化過程に入つてからの急溶性を有し、吸水率3~6%のような磁器化途中の範囲では、焼成温度幅が狭くなり、寸法精度が悪くなるという欠点がある。即ち、大型のトンネル窯等では、断面の温度差が生じ易いので、寸法精度が悪くなる。

従つて、本発明においては、焼成に際しては、断面温度差の少ない迅速焼成用ローラーハース基盤等を用い、3時間以下程度で焼成することにより、寸法精度を良好に保つのが有利である。

なお、寸法精度は成形体の初期充填率を増加させ、収縮率を小さくすることにより向上させることもできる。このため、本発明においては、粘土以外の原石類、例えば、蠟石、陶石、長石、シャモット（焼粉）及び石灰石等の粒度は、平均粒径を8~15μm、2μm以下：10~30%、2~20μm：50~75%、20μm以上：10~40%とするのが

好みしい。

この原料の粒度は、得られる素地の細孔径分布とも関連し、このような粒度分布の原料を用いることにより、極めて耐凍害性に優れた素地を得ることができる。即ち、上記範囲よりも細かい粒度の原料を用いると、反応性が良くなるので、含石灰石素地では急溶性がより増加し、 $1050\sim10500\text{ \AA}$ の細孔割合が少なくなるような、吸水率3~6%の焼成体は得られ難くなるのである。

なお、本発明の方法によれば、原料としてタルクを用いず、安価な石灰石を利用し、施工性、接着性を良くし、耐凍害性を有する吸水率3~6%のタイル素地を製造することができるため、原料コストを大幅に低減することができる。即ち、タルクは殆どが輸入原料に依存しなければならず、原料コストを高騰させる原因となるが、本発明においてはタルクを主体原料として使用しないため、コスト的に有利である。

#### [作用]

本発明の陶磁器質素地は、吸水率が3~6%であるため、十分な施工性、接着性を有する。

また、 $1050\sim10500\text{ \AA}$ の細孔割合が60%以下であるため、凍結による水圧が緩和され、凍害が有效地に防止される。

しかし、このような本発明の陶磁器質素地は、本発明により石灰石を3~15%配合することにより、低コストで容易に製造される。

#### [実施例]

以下に本発明を実施例により更に具体的に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。

#### 実施例 1

螢石、石灰石を、平均粒径 $8\sim15\mu\text{m}$ 、 $2\mu\text{m}$ 以下10~30%、 $2\sim20\mu\text{m}$ 50~75%、 $20\mu\text{m}$ 以上10~40%になるよう各々粉碎し、螢石52重量%、粘土36重量%、石灰石12重量%の割合で調合し、泥漿混合した。これを約7%の含水率の坏土とし、約 $320\text{kg f/cm}^2$ でプレス成形してタイル成形体とした。こてを約 $1100^\circ\text{C}$ で素焼し、施釉した後、約 $1250^\circ\text{C}$ で本焼してタイルを得た。

得られたタイルの吸水率は約5%程度で、細孔径分布 $1050\sim10500\text{ \AA}$ が約30%のものであつた。このタイルを前述の凍結融解試験に供したところ、600サイクル後も全く凍害を発生せず、極め

て耐凍害性に優れるものであることが確認された。

#### 実施例 2

5 螢石5重量%、シヤモット3重量%、陶石30重量%、長石21重量%、粘土25重量%、石灰石6.0重量%に調合したこと以外は、実施例1と同様に素焼素地を得た。これに施釉し、約 $1220^\circ\text{C}$ 、60分間の条件でローラーハースキルンで本焼してタイルを得た。

10 得られたタイルの吸水率は約4%程度で、細孔径分布 $1050\sim10500\text{ \AA}$ が約50%のものであつた。このタイルを前述の凍結融解試験に供したところ、600サイクル後も全く凍害を発生せず、極めて耐凍害性に優れるものであることが確認され15 た。

なお、上記実施例においては、いずれも施釉タイルについて実験を行なつたが、一般に、無釉タイルの方が施釉タイルよりも発生する水圧が緩和され易いことから、凍害は無釉タイルより施釉タイルの方が同じ吸水率でも発生し易いことが知られている。従つて、施釉タイルについての効果は、無釉タイルにおいて一層良好なものとなることは明らかである。

#### [発明の効果]

25 以上詳述した通り、本発明の耐凍害性を有する陶磁器質素地は、吸水率が3~6%で、 $1050\sim10500\text{ \AA}$ の細孔の割合が総細孔量の60%以下である細孔径分布を有するものであつて、十分な施工性、接着性を有する上に、凍結による水圧が緩和され、凍害が有效地に防止され、極めて耐凍害性に優れる。

30 しかし、このような本発明の陶磁器質素地は、石灰石を3~15%配合する本発明の方法により、低コストで容易に製造される。

35 本発明は、内、外装用を問わず、あらゆる陶磁器質素地に有効である。

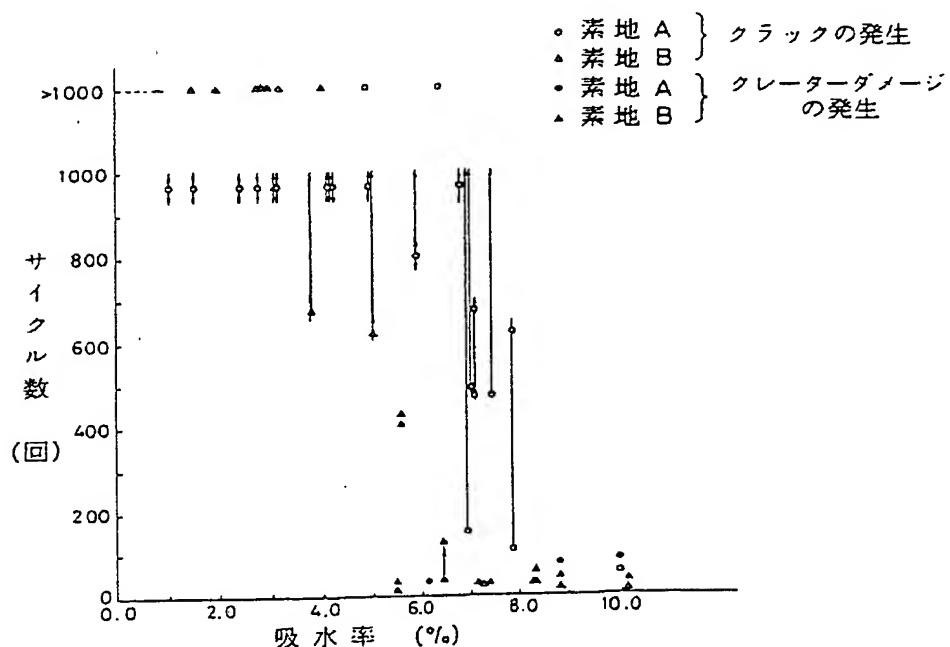
#### 図面の簡単な説明

40 第1図~第5図は本発明の検討にあたつて行なつた実験結果を示す図であつて、第1図a, bは、各々、素地A, Bの細孔割合と吸水率との関係を示すグラフ、第2図は素地A, Bの耐凍害性と吸水率との関係を示すグラフ、第3図は素地A, Bの飽和度と吸水率との関係を示すグラフ、第4図は素地A, Bの石英の(101)面の格子面

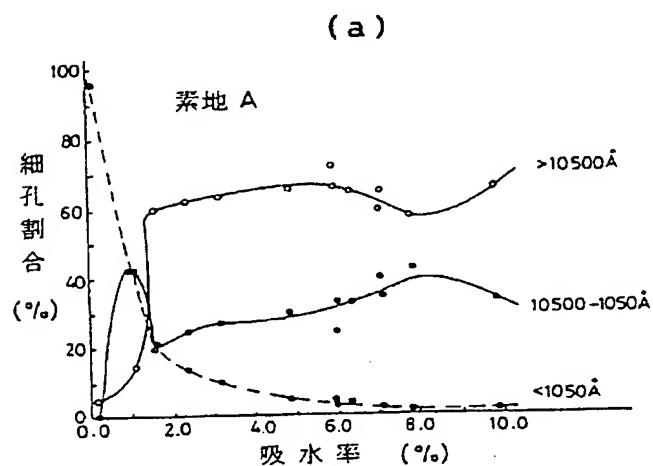
間隔と吸水率との関係を示すグラフ、第5図a～cは、各々、素地I～IVの細孔割合と吸水率との

関係を示し、aは1050Å以下、bは1050～10500Å、cは10500Å以上の割合を示す。

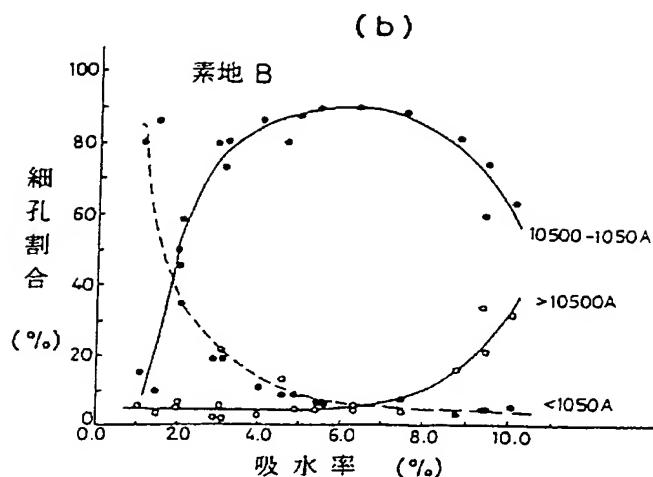
第2図



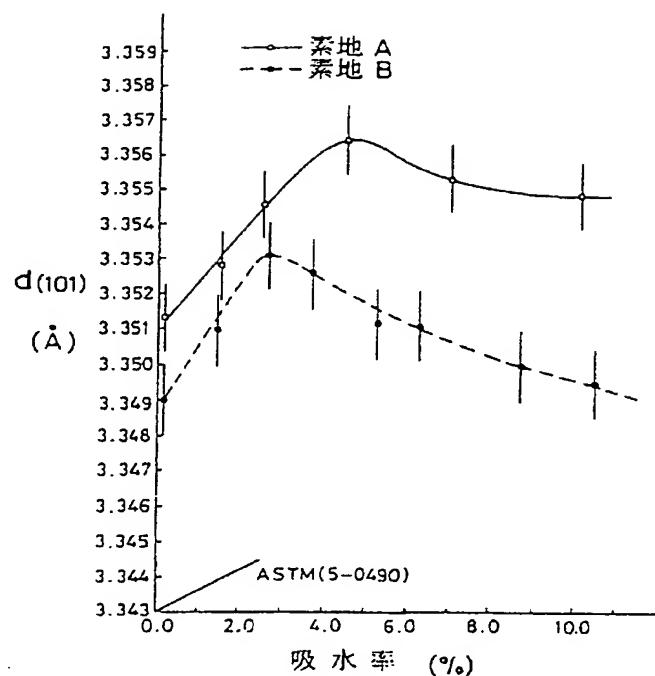
第1図



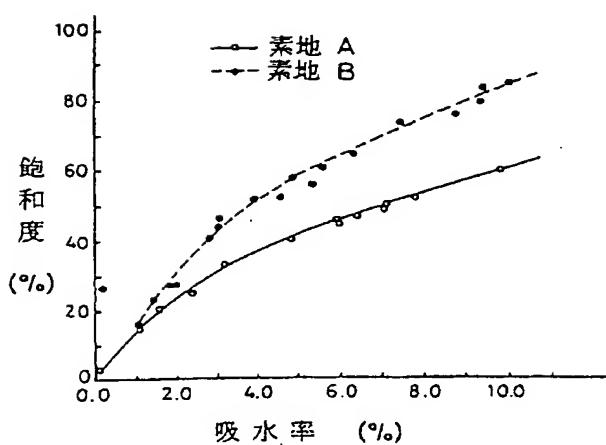
第1図



第4図



第3図



第5図

